

溶剂在丁腈基聚氨酯中的溶解和扩散*

杨宇润¹ 黄永民² 陈永林¹ 王得宁^{1**} 胡春圃¹ 刘洪来²

(¹ 华东理工大学材料科学与工程研究所 ² 华东理工大学化学系 上海 200237)

摘 要 用石英弹簧法和示差扫描量热法(DSC)、红外分光光度计(FTIR)研究了苯、乙醇、丙酮、醋酸乙酯和1,2-二氯乙烷五种溶剂在端羟基聚丁二烯/丙烯腈共聚物为软段的聚氨酯中的溶解和扩散行为.结果表明所有溶剂在丁腈聚氨酯中的扩散均为非费克扩散,且随着溶剂蒸汽压增大偏离费克扩散的程度增大.相同相对蒸汽压下1,2-二氯乙烷和醋酸乙酯偏离费克(Fickian)扩散的程度较大,而乙醇、丙酮和苯则较小,这主要与它们和丁腈软段溶解度参数的极性分量和氢键分量有关.1,2-二氯乙烷和苯在HTBN-PU中的溶解度较高,而乙醇、醋酸乙酯和丙酮较低,主要与它们和丁腈软段溶解度参数的色散分量有关.所有溶剂均表现出近似Flory-Huggins型等温吸收曲线.红外表明吸收溶剂后,氨基甲酸酯基团的氢键化程度有不同程度的下降,和溶剂与之形成氢键的能力大小有关.力学性能表明非极性溶剂苯对材料的力学性能影响较小,而乙醇、醋酸乙酯和丙酮由于可与氨基酯基团形成氢键,对原HTBN-PU中氨基酯键氢键的破坏大,力学性能下降大.

关键词 丁腈聚氨酯, 溶剂, 扩散, 微相分离

聚氨酯是一种综合性能优异、性能可在很大的范围调节的材料,近些年随着聚氨酯材料在诸如防腐蚀涂层、耐腐蚀衬里、包装阻隔材料、膜分离材料以及生物高分子材料方面的潜在用途不断扩大,关于小分子(包括溶剂、气体等)在聚氨酯材料中的溶解和扩散行为的研究,引起了人们的广泛关注.此外,研究小分子的扩散行为还可以作为一种分子尺度的探针,研究聚氨酯的微观结构.

关于溶剂在聚氨酯(PU)材料中的溶解和扩散行为的研究,采用浸泡称重法的报道较多, Aminabhavi 及其同事曾研究了 C_1 - C_5 的脂肪醇^[1]、各种不同长度取代基的氯代烃^[2]、各种不同长度取代基的单环芳香溶剂^[3] 以及一些工业溶剂^[4,5] 在聚四氢呋喃醚型聚氨酯中的扩散行为,结果表明随着溶剂取代基的尺度增大,扩散系数下降;随着溶剂极性增大,扩散行为偏离 Fickian 扩散的程度增大,并认为是由于极性溶剂与聚氨酯的相互作用造成了偏离 Fickian 扩散的行为.采用浸泡称重法的还有 Schneider 等^[6-9]. 浸泡称重法由于聚氨酯直接浸泡在液体溶剂中,容易造成材料被溶解入溶剂中. Grabczyk^[10-13] 等采用石英弹簧法,通过跟踪悬挂在溶剂蒸汽中的聚合物膜的重量变化,研究了苯、水、二甲基甲酰胺溶剂在聚醚聚氨酯中的扩散行为.石英弹簧法可以直接获得溶剂

蒸汽在膜中的吸收、扩散行为,避免了材料被溶解入溶剂的缺点,目前采用石英弹簧法研究溶剂蒸汽在 PU 中的扩散行为的报道还不多,并且这些文献大多仅从扩散、溶胀行为的角度讨论,较少涉及聚氨酯的结构.

作者前期曾比较了端羟基聚丁二烯(HTPB)、端羟基聚丁二烯/苯乙烯共聚物(HTBS)以及端羟基聚丁二烯/丙烯腈共聚物(HTBN)为软段的聚氨酯材料的结构与性能^[14],发现以端羟基聚丁二烯/丙烯腈共聚物为软段的聚氨酯(简称丁腈聚氨酯, HTBN-PU)的拉伸强度比传统的端羟基聚丁二烯为软段的聚氨酯高一倍以上.目前关于丁腈聚氨酯方面的研究不多,而关于其溶剂扩散行为的研究尚鲜见报道.本文采用石英弹簧法研究了苯、乙醇、丙酮、醋酸乙酯和1,2-二氯乙烷5种溶剂在丁腈聚氨酯中的扩散行为,并结合讨论了它们对丁腈聚氨酯的结构影响.

1 实验部分

1.1 原料

端羟基聚丁二烯/丙烯腈共聚物(HTBN), $\overline{M}_n = 2900$, $\overline{f}_n = 1.8$, 丙烯腈含量为 16.9%, 由兰州化学工业公司乳胶研究所提供.使用前在 70℃ 下真空干燥 12 h, 然后用 0.4 nm 分子筛浸泡一周后测

* 2003-01-09 收稿, 2003-04-16 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29976011); ** 通讯联系人

定羟值备用. 甲苯二异氰酸酯(80/20 TDI), 进口分装, 纯度 99%. 1,4-丁二醇(BDO), 宜兴试剂二厂生产, 化学纯, 使用前用少量金属钠处理, 然后在氮气保护下减压蒸馏, 取 379 K/666.6 Pa 馏分. 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)和四氢呋喃(THF)均为分析纯试剂级, 不做进一步处理. 苯、乙醇、丙酮、醋酸乙酯和 1,2-二氯乙烷均为分析纯试剂级, 使用前经重蒸精制.

1.2 聚氨酯弹性体膜的制备

在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管、导气管的四口烧瓶中加入准确计量的 TDI, 在搅拌条件下通入氮气, 然后缓慢滴加 HTBN 的 50% 醋酸乙酯溶液, 并加入少量二月桂酸二丁基锡(羟基组分的 0.02%), 反应温度控制在 75~80℃, 当 NCO 含量降到理论值后, 降温至 40℃ 以下, 加入四氢呋喃, 配成 30% 固含量的溶液, 然后按 NCO:OH = 1.05:1(摩尔比, 包括 HTBN 中的羟基)加入 1,4-丁二醇(BDO), 快速搅拌, 脱气泡, 用两边捆有金属丝控制膜厚的玻璃棒在玻璃板上制膜, 制好的膜在氮气保护下使溶剂挥发 12 h, 然后在 70℃ 抽真空 1 周. 最后将玻璃板浸入水中脱膜, 制得的膜自然干燥 1 个月后进行性能测试, 膜厚约 100 μm. 本试样样品的硬段含量为 37%.

1.3 溶剂扩散试验

溶剂扩散试验采用石英弹簧法^[15], 实验装置如图 1 所示, 通过图示中的加热装置, 使测试在 (35±0.5)℃ 的恒温条件下进行. 聚氨酯膜悬挂于图 1 中所示石英弹簧下, 在系统抽真空至 5~6 Pa 以下后, 打开连接容量瓶(图 1 中 2 所示)的阀门, 放入一定压力的溶剂蒸汽, 立即用精度为 0.02 mm 的测高仪读取石英弹簧的长度并用秒表计时, 从而得到膜吸收增重与时间的关系, 当石英弹簧的伸长在 1 h 内不再变化时, 即可认为达到吸收平衡, 亦即达到最大吸收. 测试时溶剂的压力由图 1 中 U 型压力计读出.

获得的数据通过 M_t/M_∞ 对 $t^{1/2}$ 作图可得到溶剂在丁腈聚氨酯中的吸收动力学曲线, 其中 M_t 和 M_∞ 是指在 t 时刻和吸收达到平衡时的每克聚合物吸收溶剂的克数. M_∞ 也常被称为平衡吸收量.

本实验的扩散系数(D)是采用基于 Fick's 方程计算得到的平均扩散系数, 当扩散为 Fick's 扩散时, 满足以下方程^[5]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{l} \right)^{1/2} \quad (1)$$

其中 l 为膜的厚度. 扩散系数(D)可由 M_t/M_∞ 对 $t^{1/2}$ 作图所得直线的斜率得到. 但是当扩散为非 Fick's 扩散时(S 型扩散), 取 S 型曲线初始段后的直线部分代入以上公式计算扩散系数(D).

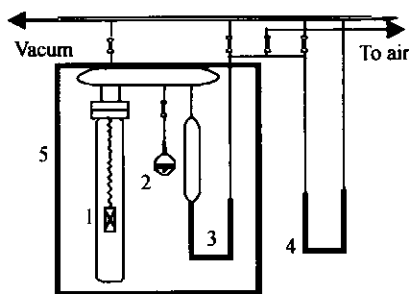


Fig. 1 Scheme of sorption cell used in sorption study

- 1) Quartz spring and membrane; 2) Flask for solvent; 3) and 4) U-pressure meter; 5) Heater room

溶剂在膜中的溶解度系数(S , 单位 MPa^{-1})由平衡吸收量(M_∞)除以测试时的蒸汽压得到. 溶剂在膜中的渗透系数(P)由扩散系数和溶解度系数之积得到 $P = D \cdot S$.

1.4 试样的表征

试样的红外光谱用 NICOLET 5DX Fourier 变换红外分光光度计(FTIR)在 298 K 时采用全反射法测试. 试样的示差扫描量热(DSC)分析采用德国 NETZSCH-Geratebau GmbH Thermal Analysis 热分析仪测试, 升温速度为 20 K/min. 材料的力学性能采用 Instron 4465 型试验机测试, 试样尺寸约为 120 mm × 10 mm × 0.1 mm, 拉伸速度为 100 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 溶剂的扩散行为

小分子在聚合物膜中的吸收传递过程很复杂, 大致可分为 3 种类型^[16]. (1) I 类(Case I)扩散(即费克扩散), 此时高分子的链段运动能力很强, 小分子在聚合物中的传递主要由小分子的扩散速度控制, 符合一定边界条件和初始条件下的费克方程; (2) II 类(Case II)扩散, 此时小分子在聚合物中的扩散非常迅速, 小分子的吸收过程主要由高分子的弛豫过程控制, 是一种与费克扩散相反的极端情况; (3) 非费克或不规则扩散(Anomalous diffusion), 此时小分子的扩散速度和

高分子链驰聘过程速度相当,相互竞争,吸收动力学曲线表现为“S”形,即在吸收的开始过程小分子的扩散速度很慢,然后随着小分子对高分子链的溶胀作用,高分子链的运动能力提高,小分子的扩散速度加快,直到达到饱和.非费克扩散是介于费克扩散和Ⅱ类扩散之间的扩散行为。

丁腈聚氨酯是一种由 HTBN 软段相和异氰酸酯-1,4-丁二醇硬段构成的多嵌段聚合物,图 2 是本文丁腈聚氨酯的 DSC 结果,软相主要由 HTBN 和少量分散于软相中的不规整硬段组成,其玻璃化温度为 -63.8°C ,在测试溶剂扩散的温度下为橡胶态.硬相主要由 TDI/BDO 和少量混入的软段构成,其玻璃化温度为 64.9°C ,无结晶熔融峰出现.由于硬相为玻璃态,分子链在测试溶剂扩散的温度下无法自由运动,自由体积很小,因此硬段尽管可能参与溶剂的吸收,但溶剂的扩散主要在橡胶态的软相中.为考察丁腈聚氨酯的微相分离程度,采用 FOX^[17] 公式计算得到了纯软段在软相中的含量 (W_{ss}):

$$\frac{1}{T_{gs}} = \frac{W_{ss}}{T_{gs0}} + \frac{(1 - W_{ss})}{T_{gh0}} \quad (2)$$

其中 T_{gs} , T_{gs0} 和 T_{gh0} 分别为丁腈聚氨酯软相、纯软段和纯硬段的玻璃化转变温度.纯软段的玻璃化温度经测试为 -68.6°C ,TDI/BDO 纯硬段的玻璃化转变温度 (T_{gh0}) 为 72°C ^[18].计算得到 W_{ss} 为 0.94,表明该丁腈聚氨酯的软相中掺杂的硬段较少,微相分离程度较高。

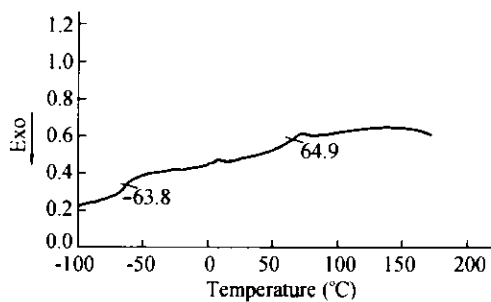


Fig. 2 DSC thermogram of HTBN based PU

图 3 至 7 分别给出了 35°C 时不同蒸汽压下乙醇、丙酮、醋酸乙酯、1,2-二氯乙烷和苯 5 种溶剂在丁腈聚氨酯中的吸收动力学曲线.比较各图中不同蒸汽压下的吸收动力学曲线,可以看到随着溶剂蒸汽压增加,溶剂在丁腈聚氨酯中的平衡吸收量和扩散速度明显增加,同时吸收动力学曲线的 S 型程度增加.平衡吸收量和扩散速度增加显

然是由于溶剂蒸汽压增加使扩散的浓度梯度增加造成.吸收动力学曲线的 S 型程度随溶剂蒸汽压提高而增加,表明溶剂蒸汽压提高,溶剂与丁腈聚氨酯间的相互作用增加,溶剂的溶胀作用和分子链运动能力提高得更大,使初始和达到稳态时的扩散速度变化更大,吸收动力学曲线的 S 型程度增加。

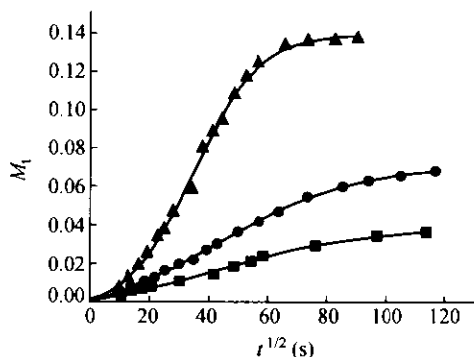


Fig. 3 Percentage mass uptaking of ethanol (M_t) versus square root of time at different pressure p/p^*

p : solvent vapor pressure, p^* : saturated vapor pressure
■ 0.52; ● 0.67; ▲ 0.87

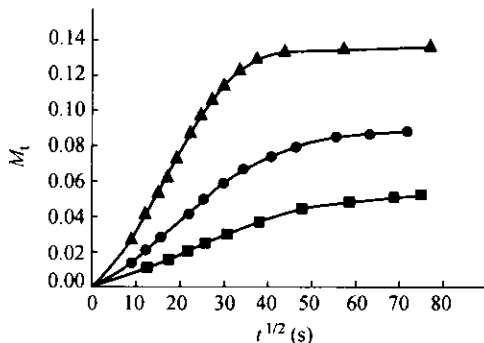


Fig. 4 Percentage mass uptaking of acetone (M_t) versus square root of time at different pressure p/p^*

■ 0.39; ● 0.51; ▲ 0.65

图 3 至 7 中可以看到所有溶剂在丁腈聚氨酯中的扩散均呈一定程度的 S 型,但是从吸收动力学曲线上很难准确判断这些扩散行为的 S 型程度.为了定量分析扩散行为偏离费克扩散的程度,将初期 ($M_t/M_{\infty} < 0.6$) 的吸收数据采用以下的经验公式处理^[19].

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = kt^n \quad (3)$$

式中 n 可作为偏离费克扩散程度的判据,若用 $\lg(M_t/M_{\infty})$ 对 $\lg t$ 作图,可以得到斜率 n 和截距

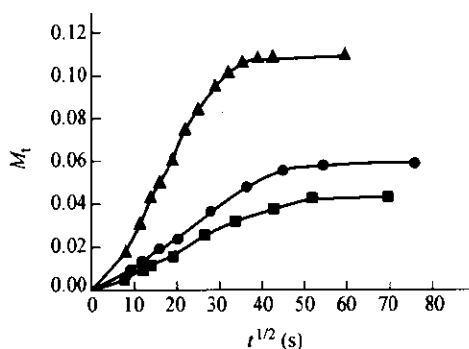


Fig. 5 Percentage mass uptaking of ethyl acetate (M_t) versus square root of time at different pressure p/p^*

■ 0.37; ● 0.44; ▲ 0.63

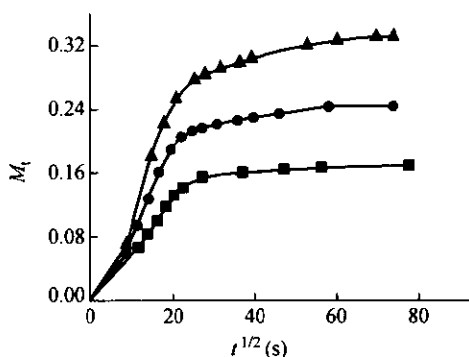


Fig. 6 Percentage mass uptaking of 1,2-dichloroethane (M_t) versus square root of time at different pressure p/p^*

■ 0.54; ● 0.64; ▲ 0.72

$\lg k$. 图 8 给出了 5 种溶剂在 p/p^* 为 0.65 左右 $\lg(M_t/M_\infty)$ 对 $\lg t$ 关系图. 前人研究表明, 当 $n = 0.5$ 时为费克扩散; 当 $n > 1.0$ 时为 II 类扩散; 当 n 介于 0.5 和 1.0 之间时为非费克扩散, 并且 n 越大, 偏离费克扩散的程度越大. 各种不同 p/p^* 下溶剂在丁腈聚氨酯膜中扩散的 n 、 k 值, 以及扩散系数 (D)、渗透系数 (P)、溶解度 (S) 等参数列于表 1.

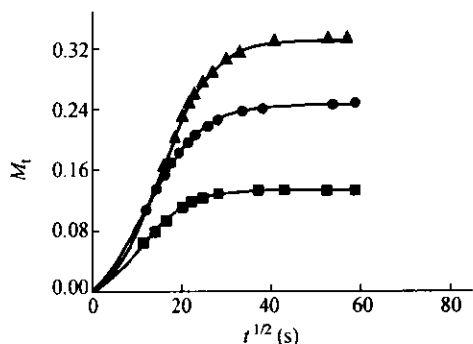


Fig. 7 Percentage mass uptaking of benzene (M_t) versus square root of time at different pressure p/p^*

■ 0.46; ● 0.66; ▲ 0.77

从表 1 的 n 值得到与前面相同的结论, 即溶剂蒸汽压升高, n 值增大, 偏离费克扩散的程度增加. 在基本相同的相对蒸汽压下 ($p/p^* = 0.65$ 左右), 比较不同溶剂在丁腈聚氨酯中扩散偏离费克扩散的程度, 可以看到扩散偏离费克扩散的程度由大到小依次为 1,2-二氯乙烷 > 醋酸乙酯 > 乙醇和丙酮 > 苯, 乙醇和丙酮的 n 值比较接近, 但是丙酮随蒸汽压上升 n 值上升得较少.

如前所述, 引起偏离费克扩散行为的主要因素是溶剂与聚合物之间的相互作用. 通常认为造

成这种相互作用强弱不同的原因与溶剂和聚合物的极性差异以及溶解度参数相关.

溶剂和聚合物的溶解度参数可由基团贡献法计算得到, 用 Small^[20] 的摩尔吸引常数计算得到的溶解度参数见表 2 中的 δ 值, 可以看到 1,2-二氯乙烷和丙酮以及醋酸乙酯和苯的溶解度参数十分接近, 可是表 1 中的 1,2-二氯乙烷和丙酮以及醋酸乙酯和苯的溶解度和 n 值都相差很大, 显然由摩尔吸引常数计算得到的溶解度参数无法解释这些结果. 事实上摩尔吸引常数计算得到的溶解度参数只是反映了内聚能密度, 当溶剂和聚合物均为非极性时, 内聚能密度越接近, 溶剂分子与聚合物的混合过程克服的能垒越小, 溶解性能越好. 但是对于极性体系, 溶解过程不但与内聚能密度有关, 还与溶剂和聚合物的极性和相互作用有关, 即所谓的极性相近和溶剂化效应. 采用 Hensen^[21] 提

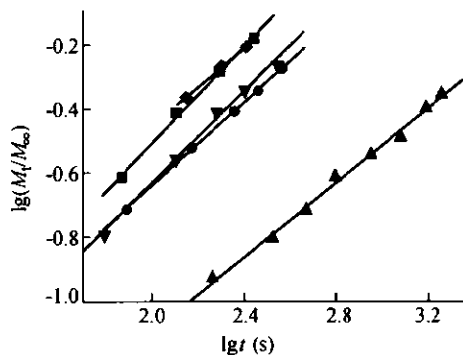


Fig. 8 $\lg(M_t/M_\infty)$ versus $\lg t$ curves under the vapor pressure (p/p^*) of about 0.65

■ 1,2-Dichloroethane; ● Acetone; ▲ Ethanol; ▼ Ethyl acetate; ◆ Benzene

Table 1 Diffusion data and values of n and k for HTBN-PU

Solvent	p/p^*	n	$k(\times 10^2)$	M_∞	$S(\text{MPa}^{-1})$	$D(\times 10^{12})(\text{m}^2/\text{s})$	$P(\times 10^{12})(\text{m}^2/\text{s}\cdot\text{MPa})$
Benzene	0.46	0.52	3.64	0.13	10.5	7.20	75.6
	0.66	0.61	1.88	0.25	19.5	8.54	166.5
	0.77	0.68	1.25	0.33	26.0	9.23	234.0
Ethanol	0.52	0.55	0.69	0.04	5.2	0.68	3.6
	0.67	0.64	0.37	0.07	7.6	0.72	5.5
	0.87	0.84	0.12	0.14	11.7	1.72	20.2
Acetone	0.39	0.56	1.22	0.05	2.9	1.54	4.5
	0.51	0.61	1.16	0.09	3.8	2.41	9.0
	0.65	0.64	1.11	0.14	4.5	3.39	15.4
Ethyl acetate	0.37	0.66	0.79	0.04	5.8	3.12	5.9
	0.44	0.67	0.78	0.06	6.6	3.20	19.7
	0.63	0.75	0.73	0.11	8.5	7.24	61.5
1,2-Dichloroethane	0.54	0.61	2.00	0.17	18.7	6.05	113.2
	0.64	0.78	0.84	0.24	22.8	8.39	191.3
	0.72	0.88	0.47	0.33	27.7	8.80	243.5

* p/p^* : Solvent vapor pressure/saturated vapor pressure; n and k : Parameters calculated from Eq. (3); M_∞ : sorbed concentration at equilibrium saturation; S : Solubility; D : Diffusion coefficient; P : Permeability

出的将溶解度参数分成色散力分量(δ_d)、极性分量(δ_p)和氢键分量(δ_h),可以较好地考察极性体系的溶解行为,本文各溶剂和丁腈聚氨酯的软、硬段的三分量溶解度参数也列于表2.

Table 2 Values of solubility parameters of solvents, the soft and the hard segments of HTBN-PU *

Material	$\delta(\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2})$	δ_d	δ_p	δ_h
HTBN	19.1	17.4	6.9	4.1
TDI-BDO	25.3	16.6	13.4	13.5
Benzene	18.6	18.3	1.0	2.1
Ethyl acetate	18.4	15.2	5.3	9.2
Acetone	20.3	15.5	10.4	7.0
1,2-Dichloroethane	20	18.1	5.3	4.1
Ethanol	26	15.8	8.8	19.4

* δ : Solubility parameter; δ_d : Dispersive terms of solubility parameter; δ_p : Polar terms of solubility parameter; δ_h : Hydrogen-bonding terms of solubility parameter

本文的丁腈聚氨酯软相中掺杂的硬段很少,所以可以近似地用软段和硬段的溶解度参数代表软相和硬相的溶解度参数.由于溶剂的扩散主要在橡胶态的软相中,因此溶剂与丁腈聚氨酯相互作用强弱主要体现为溶剂和软段的相互作用,从表2数据看这种相互作用似乎主要体现在它们的极性分量(δ_p)和氢键分量(δ_h)的差异上.比较表2中各溶剂和软段的极性分量(δ_p)和氢键分量(δ_h)可以看到,1,2-二氯乙烷和醋酸乙酯与软段的极性分量(δ_p)很接近,表明它们与丁腈聚氨酯有较强的相互作用,醋酸乙酯与软段的氢键分量(δ_h)偏差较大,使其与丁腈聚氨酯的相互作用略

低于1,2-二氯乙烷,乙醇和丙酮的极性分量(δ_p)和氢键分量(δ_h)与软段都有较大差异,所以它们与丁腈聚氨酯相互作用较弱.而苯为非极性,所以与丁腈软段的相互作用最弱.不同溶剂与丁腈聚氨酯软段相互作用的强弱与它们的扩散行为偏离费克扩散的程度的结果(即 n 值的大小)相吻合.

此外,各种溶剂的溶解度系数(S)也与它们和丁腈聚氨酯的溶解度参数密切相关.比较表1中的溶解度(S)和表2中溶解度参数可知,除乙醇外,其他4种溶剂和软段的总溶解度参数(δ)较接近,而与硬段的总溶解度参数(δ)相差较远,因此这4种溶剂的溶解度系数(S)主要由软段决定.1,2-二氯乙烷的3个分量溶解度参数均与丁腈软段十分接近,因此表现出在丁腈聚氨酯中很高的溶解度系数(S).苯的色散力分量(δ_d)与丁腈软段十分接近,其极性分量(δ_p)、氢键分量(δ_h),虽低于丁腈软段,但苯在丁腈聚氨酯中仍有较高的溶解度系数,与1,2-二氯乙烷相比,其 δ_p 和 δ_h 值与丁腈软段相差较远,溶解度系数(S)亦略小于1,2-二氯乙烷.醋酸乙酯和丙酮的色散力分量(δ_d)相近,与丁腈软段差距较大,它们的溶解度系数较低.与丙酮相比,醋酸乙酯的极性分量(δ_p)、氢键分量(δ_h)与丁腈软段比较接近,因此其溶解度系数较高.由此看来在丁腈聚氨酯中,当溶剂的总溶解度参数(δ)与软段相近时,溶解度系数(S)似乎主要与色散力分量(δ_d)有关,但也不排斥极性分量(δ_p)、氢键分量(δ_h)在此前提下的作用.乙醇的情况比较特殊,其溶解度参数与软段

的差距较大,但丁腈聚氨酯中的腈基可以与乙醇中的羟基形成氢键,有利于增加乙醇在软段中吸收,另外乙醇的总溶解度参数(δ)和硬段(TDI/BDO)的溶解度参数很接近,可能硬段也部分参与对乙醇的吸收。

溶剂在丁腈聚氨酯中的扩散系数(D)应当与高分子分子链运动能力以及溶剂在扩散中的受到阻力有关,苯、1,2-二氯乙烷在丁腈聚氨酯中有较高的平衡吸收量,使高分子溶胀程度大、分子链运动能力强,因此扩散系数大.与1,2-二氯乙烷相比,苯为非极性,扩散中的受到阻力小,造成苯的扩散系数(D)高于1,2-二氯乙烷.乙醇、丙酮、醋酸乙酯中的羟基、羰基和酯基可以和丁腈聚氨酯的氨基基团形成氢键,溶剂的扩散阻力较大,扩散系数低.醋酸乙酯的扩散系数高于丙酮和乙醇是由于其较高的平衡吸收量和后面红外分析将讨论到的醋酸乙酯与丁腈聚氨酯硬段的相互作用弱造成.乙醇的扩散系数最低是由于它与软段的溶解度参数相差最大,对软段的溶胀小,另外乙醇中的羟基与硬段有较强的作用,而且5种溶剂中丁腈聚氨酯中的腈基唯独可以与乙醇中的羟基形成氢键,这些因素增大了乙醇的扩散阻力,造成乙醇的扩散系数(D)最低。

溶剂的渗透系数(P)体现溶剂在高聚物中的实际渗透速度大小,是扩散系数(D)和溶解度系数(S)的乘积.由于不同溶剂在丁腈聚氨酯中的扩散系数(D)和溶解度系数(S)规律基本一致,所以它们的渗透系数的规律也同前两者一致并得到加强,这样就表现出丁腈聚氨酯对苯、1,2-二氯乙烷在其中扩散的渗透系数(P)大大高于丙酮和乙醇。

2.2 平衡吸收量与溶剂蒸汽压的关系

前面分析的各种溶剂均表现出偏离理想费克扩散的行为.图9给出了所研究的5种溶剂达到等温吸收平衡时的吸收量(M_{∞})与溶剂蒸汽压的关系曲线,通过这些曲线的分析可以获得溶剂在聚合物中吸收的机理。

小分子在聚合物中的平衡吸收曲线通常分4种类型(见图10)^[22],对于理想体系,小分子的溶解度与浓度无关,曲线是线性,符合Henry定律.对于与聚合物无相互作用的小分子在玻璃态聚合物中的吸收,小分子先在玻璃态聚合物中的自由体积(即孔穴)中吸收,溶解度较高,然后随着压力增加,自由体积中的吸收达到饱和,溶解度下降,

符合Langmuir吸附.与聚合物有相互作用的小分子在橡胶态聚合物中的吸收,符合Flory-Huggins模型,即随着压力增加,由于小分子对聚合物的溶胀作用增加,造成溶解度随着压力增加而增加.而对于与聚合物有相互作用的小分子在玻璃态聚合物中的吸收,其曲线受Langmuir吸附和Flory-Huggins型吸附的双重作用,表现出结合两者特点的BET II型吸收。

从图9给出的乙醇、丙酮、醋酸乙酯、1,2-二氯乙烷和苯5种溶剂的吸收曲线可以看到,它们均近似属于Flory-Huggins型吸附,表明这些溶剂均与聚合物存在相互作用.同时也表明尽管丁腈聚氨酯是由橡胶态的软相和玻璃态的硬相构成,但等温吸收曲线表现出近似Flory-Huggins型吸附,表明玻璃态硬段的自由体积(孔穴)对溶剂吸收的贡献很小,同前面的分析一致。

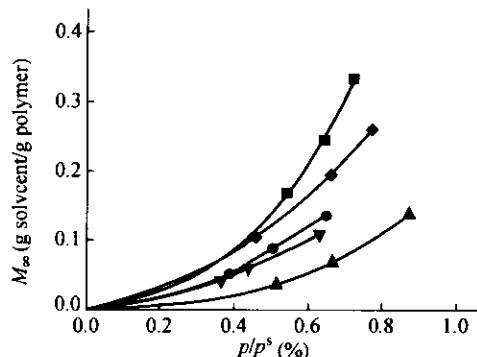


Fig. 9 Effect of solvent vapor pressure on M_{∞}

■ 1,2-Dichloroethane; ● Acetone; ▲ Ethanol; ▼ Ethyl acetate; ◆ Benzene

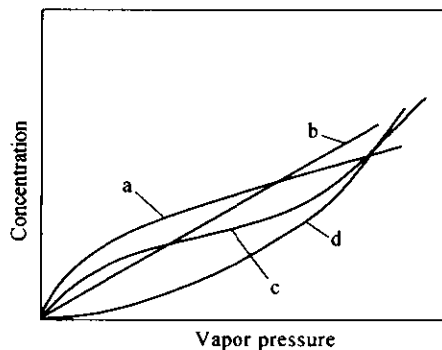


Fig. 10 Type of sorption modes

a) Langmuir mode; b) Henry's law mode; c) BET II mode; d) Flory-Huggins mode

上文虽然提出了溶剂与HTBN-PU的作用主要体现在软段,但并不能排斥它们与硬段之间也

有一定的作用.下文用红外分析证实的氨基甲酸酯基团氢键化程度受溶剂的影响情况可以说明这一点.

2.2 红外光谱 (FTIR)

红外是研究聚氨酯氢键行为的有效手段之一,图 11 和图 12 分别为丁腈聚氨酯以及其在溶剂蒸汽中达到吸收平衡后 3200 ~ 3600 cm^{-1} 左右氨基吸收谱区和 1650 ~ 1750 cm^{-1} 左右氨酯羰基吸收谱区的红外光谱图.其中羰基吸收谱在这个区域分裂为两个吸收峰,1704 ~ 1709 cm^{-1} 处的吸收谱归属于氢键化羰基,1730 ~ 1740 cm^{-1} 处的吸收谱归属于游离的羰基^[23],具体峰位置列于表 3 中.图 11 给出了丁腈聚氨酯在吸收溶剂前后 3200 ~ 3600 cm^{-1} 左右氨基吸收峰的变化情况,尽管这一带存在泛频谱带和顺反异构的叠加影响^[24],但有一点是很清楚,即吸收溶剂后高波数区的吸收峰面积均有增加,说明游离氨基的量有所增加.氨基的氢键化程度遭到了破坏.

Table 3 FTIR results of carbonyl groups of HTBN-PU before and after solvent uptaking

Samples	Wavenumber of free C=O group (cm^{-1})	Wavenumber of bonded C=O group (cm^{-1})	Fraction of H-bonded carbonyl group
No-solvent	1731.8	1704.8	87.9
Benzene	1731.8	1704.8	86.1
Ethanol	1731.8	1706.7	88.9
1,2-Dichloroethane	1731.8	1708.7	84.2
Ethyl acetate	1739.5	1706.7	-
Acetone	1729.9	1708.7	-

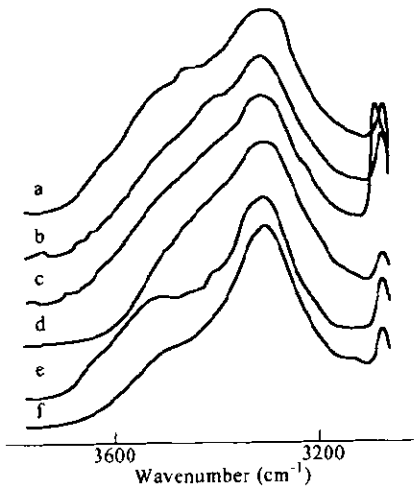


Fig. 11 FTIR spectra in the range of 3200 ~ 3400 cm^{-1} for HTBN-PU before and after solvent uptaking
a) Ethyl acetate ; b) 1,2-Dichloroethane; c) Benzene; d) Ethanol; e) Acetone; f) No-solvent

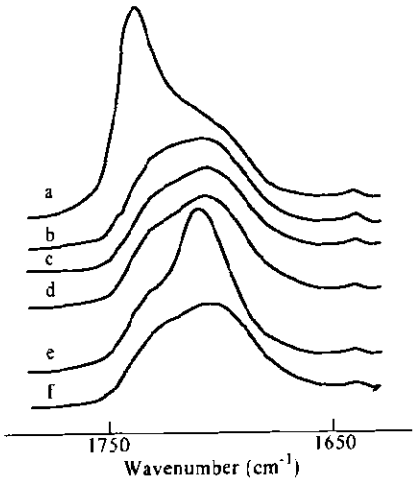


Fig. 12 FTIR spectra in the range of 1650 ~ 1750 cm^{-1} for HTBN-PU before and after solvent uptaking
a) Ethyl acetate; b) 1,2-Dichloroethane; c) Benzene; d) Ethanol; e) Acetone; f) No-solvent

从图 12 可以看到,丁腈聚氨酯在吸收不同溶剂后,氨酯羰基的红外吸收谱发生了明显不同的变化.为更清楚地讨论吸收不同溶剂后,氨酯羰基的变化,对丁腈聚氨酯以及吸收 1,2-二氯乙烷、苯、乙醇后样品的氢键化的羰基吸收谱和游离的羰基吸收谱,采用高斯 (Gaussian) 和洛伦茨 (Lorentz) 函数组合的最小二乘法进行分峰处理,它们的峰面积分别代表各自的相对含量,氢键化的羰基吸收峰面积与二者面积总和之比代表氢键化的羰基的相对含量多少,氢键化的羰基在总羰基中的百分含量列于表 3 中.从图 12 和表 3 可以看到,苯对丁腈聚氨酯羰基的红外吸收谱的影响较小,样品吸收苯后 1732 cm^{-1} 处的游离羰基吸收肩峰略有增大,羰基的氢键化程度由 87.9% 减小为 86.1%,表明非极性的苯使少量的氢键化羰基解离.与苯相反,丁腈聚氨酯吸收乙醇后,1732 cm^{-1} 处的游离的羰基吸收肩峰略有减小,羰基的氢键化程度由 87.9% 增大到 88.9%,前面的分析已经表明吸收溶剂后原氨酯基团的氢键受到破坏,而此处氨酯羰基总的氢键化程度反而略微增加,说明乙醇的羟基与氨酯羰基形成氢键的能力强,所以可以推测乙醇对丁腈聚氨酯中原氨酯基团氢键的破坏程度大,这在后面讨论的溶剂造成丁腈聚氨酯力学性能的下降程度可以得到证明,在 Huang^[25] 和 Landro^[10] 对聚氨酯吸收乙醇和水的研究中也发现过类似红外变化.1,2-二氯乙烷尽管不能与丁腈聚氨酯中的氨基和羰基形成氢键,

但是由于其极性大,对原氨基酯基团氢键的破坏较苯强,使氨基酯基氢键化程度由 87.9% 减小为 84.2%,下降的幅度大于苯。

醋酸乙酯和丙酮中含有酯基和羰基,图 12 中(a),(e)反映的是氨基酯基以及膜中吸收的醋酸乙酯、丙酮的羰基共同的红外吸收谱。可以看到吸收醋酸乙酯后,游离的羰基吸收峰明显增大,表明醋酸乙酯的酯羰基主要以游离的形式存在于丁腈聚氨酯中,而吸收丙酮后氢键化的羰基吸收峰明显增大,表明丙酮的羰基主要以氢键化的形式存在,说明丙酮对 HTBN-PU 中原氨基酯基团氢键的破坏作用大于醋酸乙酯。醋酸乙酯中羰基氢键化能力较弱可能是受酯基中醚基的影响。

2.4 力学性能

表 4 给出了丁腈聚氨酯以及其吸收不同溶剂达到饱和后的力学性能。从表 4 可以看到,苯对丁腈聚氨酯力学性能的影响最小,这表明苯由于极性低,对丁腈聚氨酯中原有氢键化氨基酯基团破坏程度小。而 1,2-二氯乙烷由于极性大,同时其平衡吸收量大,因此对原有氨基酯基团和材料的力学性能影响明显较苯大。而醋酸乙酯、乙醇和丙酮尽管在丁腈聚氨酯中的平衡吸收量远小于苯和 1,2-二氯乙烷,但是从表 4 的数据可以看到,它们对材料

Table 4 The mechanical of properties of the PU film before and after solvent uptaking

Samples	Stress(MPa)	Elongation at break(%)
Non-solvent	10.2	150
Benzene	6.6	280
1,2-Dichloroethane	3.4	180
Ethyl acetate	3.2	160
Ethanol	3.0	240
Acetone	2.0	280

的力学性能影响却超过苯和 1,2-二氯乙烷,这归因于它们中的酯基、羟基和羰基可以与氨基酯基团形成氢键,从而对 HTBN-PU 中原有的氨基氢键造成很大破坏,使硬段微区的增强作用受到很大的影响。三者中丙酮对丁腈聚氨酯力学性能影响最大,归因于其较高的平衡吸收量和可以与氨基酯基团形成较强的氢键。乙醇尽管平衡吸收量小,但是仍对丁腈聚氨酯力学性能造成较大的影响,也归因于其羟基可以与氨基酯基团形成较强的氢键。而醋酸乙酯中羰基与氨基酯基团形成氢键的能力较弱,所以对力学性能影响小于前两者,这些结果与前面红外的分析相吻合。表 4 同时表明所有样品吸收溶剂后的断裂伸长率均增加,归因于溶剂对高分子链造成的溶胀作用。

REFERENCES

- Aminabhavi T M, Khinnavar R S. *Polymer*, 1993, 34(5): 1006 ~ 1018
- Aithal U S, Aminabhavi T M. *J Membr Sci*, 1990, 50: 225 ~ 247
- Aithal U S, Aminabhavi T M. *Polym Preprints*, 1989, 30(1): 17 ~ 19
- Aithal U S, Aminabhavi T M. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 2837 ~ 2844
- Aithal U S, Aminabhavi T M, Balundgi R H, Shukla S S. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys*, 1990, C30(1): 43 ~ 105
- Liao D C, Chern Y C, Han J L, Hsieh K H. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1997, 35: 1747 ~ 1755
- Enneking L, Heintz A, Lichtenthaler R N. *J Membr Sci*, 1996, 115: 161 ~ 170
- Schneider N S, Illinger J L, Cleaves M A. *Polym Eng Sci*, 1986, 26(22): 1547 ~ 1551
- Desai S, Thakore M, Devi S. *Polym Int*, 1998, 47: 172 ~ 178
- Landro L D, Pegoraro M, Bordogna L. *J Membr Sci*, 1991, 64: 229 ~ 239
- Grabczyk A W, Smigajewicz S, Muszynski J. *Polym Bull*, 1998, 40: 591 ~ 598
- Ponangi R, Pintauro P N. *J Membr Sci*, 1998, 144: 25 ~ 35
- Gou M M, Koros W J, Goldman G W. *J Appl Polym Sci*, 1991, 43: 1991 ~ 1998
- Yang Yurun(杨宇润), Chen Yonglin(陈永林), Wang Dening(王得宁), Hu Chunpu(胡春圃). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2002, (6): 795 ~ 800
- Li Jun(李军), Xu Zhenling(许振良), Liu Honglai(刘洪来). *Chinese J Chem Eng*, 1997, 48(5): 517 ~ 521
- Frisch H L. *Poly Eng Sci*, 1980, 20(1): 2 ~ 13
- Fox T G. *Bull Am Phys Soc*, 1956, 1: 123 ~ 135
- Cuve L, Pascault J P, Boiteux G, Seytre G. *Polymer*, 1991, 32(2): 343 ~ 352
- Chiou J S, Paul D R. *Polym Eng Sci*, 1968, 26: 1218 ~ 1225
- Small P A. *J Appl Chem*, 1953, 3: 71 ~ 83

- 21 Hansen C M. J Paint Tech, 1967, 33(104): 505 ~ 510
- 22 Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology, 2nd edition. Dordrecht, the Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. 151 ~ 160
- 23 Srichatrapimuk W W, Cooper S L. J Macromol Sci Phys, 1978, B15(2): 267 ~ 311
- 24 Luo Ning(罗宁), Wang Dening(王得宁), Ying Shengkang(应圣康). Polym Bull(高分子通报), 1998, (3): 37 ~ 42
- 25 Huang S L, Lai J Y. J Membr Sci, 1996, 115: 1 ~ 10

SORPTION AND DIFFUSION OF ORGANIC SOLVENTS IN POLY(BUTADIENE/ACRYLONITRILE) BASED POLYURETHANE

YANG Yurun¹, HUANG Yongmin², CHEN Yonglin¹, WANG Dening¹, HU Chunpu¹, LIU Honglai²

(¹ Institute of Material Science and Engineering, ² Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The interactions of benzene, 1, 2-dichloroethane, acetone, ethanol and ethyl acetate with hydroxyl terminated poly(butadiene/acrylonitrile) based polyurethane (HTBN-PU) and their transports in HTBN-PU were studied by quartz spring method, DSC and FTIR measurements. The non-fickian behavior was found for diffusion of all five solvents in HTBN-PU. Higher solvent vapor pressure led to more obvious non-fickian diffusion. In addition, higher degree of non-fickian diffusion was found for diffusion of 1, 2-dichloroethane and ethyl acetate in HTBN-PU, which could be mainly attributed to their polar terms and hydrogen-bonding terms of solubility parameters being closer to those of the soft matrix. The benzene and 1, 2-dichloroethane had higher solubilities in HTBN-PU than the other three solvents, which could be mainly related to their dispersive terms of solubility parameters being closer to that of the soft matrix. The Flory-Huggins type sorption was found for all the five solvents in HTBN-PU. FTIR results showed that the degree of hydrogen bonding between the urethane groups decreased after solvent uptaking. The strength of HTBN-PU after solvent uptaking was mainly determined by the interaction of solvent molecules with the urethane groups. Acetone, ethanol and ethyl acetate could form hydrogen bonds with the urethane groups and therefore results in serious structure destruction and lower strength of HTBN-PU, while the non-polar benzene only slightly influenced its strength.

Key words Poly(butadiene/acrylonitrile) base polyurethane, Solvents, Transports, Phase separation